

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/522771

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040676 A1

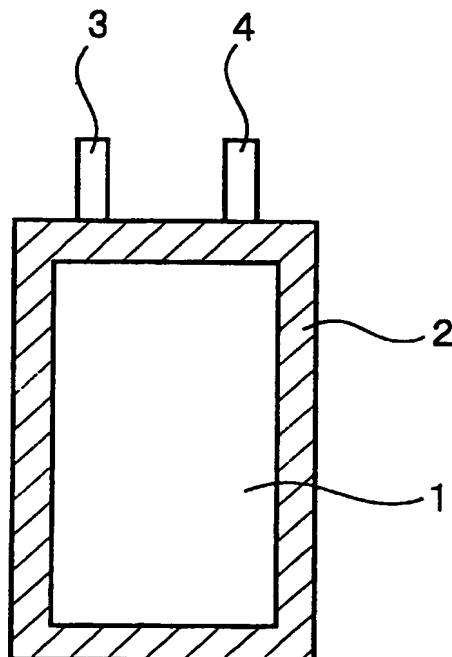
- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013907
- (22) 国際出願日: 2003年10月30日 (30.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-320162 2002年11月1日 (01.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府 守口市 京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 藤原 豊樹 (FUJIHARA, Toyoki) [JP/JP]; 〒651-2114 兵庫県 神戸市 西区今寺2-8-7-301 Hyogo (JP). 木下 晃 (KINOSHITA, Akira) [JP/JP]; 〒651-2116 兵庫県 神戸市 西区南別府1-2-1-1-202 Hyogo (JP). 戸出 晋吾 (TODE, Shingo) [JP/JP]; 〒652-0047 兵庫県 神戸市 兵

- 庫区下沢通6-1-29-405 Hyogo (JP). 藤本 洋行 (FUJIMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒653-0014 兵庫県 神戸市 長田区御蔵通2-1-3-1-108 Hyogo (JP). 高橋 康文 (TAKAHASHI, Yasufumi) [JP/JP]; 〒651-2109 兵庫県 神戸市 西区前開南町2-4-2-102 Hyogo (JP). 中根 育朗 (NAKANE, Ikuro) [JP/JP]; 〒654-0102 兵庫県 神戸市 須磨区東白川台4-1-26 Hyogo (JP). 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]; 〒651-2109 兵庫県 神戸市 西区前開南町2-1-2-15-406 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A sealed nonaqueous electrolyte secondary battery having a case which is deformed when the inner pressure is increased is characterized in that a material capable of occluding and releasing lithium is used as a negative electrode material, and a mixture of a lithium transition metal composite oxide containing Ni and Mn as transition metals and having a layered structure and a lithium cobaltate is used as a positive electrode material.

(57) 要約: 内圧が上昇することにより変形する外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池において、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物に、コバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることを特徴としている。

WO 2004/040676 A1



許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

非水電解質二次電池

5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池に関するものであり、詳細には正極材料として、Ni及びMnを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質二次電池に関するものである。

10 背景技術

近年、炭素材料、金属リチウム、またはリチウムと合金化し得る材料などを負極活物質として用い、 LiMO_2 (Mは遷移金属) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池が、高いエネルギー密度を有する二次電池として注目されている。

- 15 上記リチウム遷移金属複合酸化物の代表的なものとして、リチウムコバルト複合酸化物 (コバルト酸リチウム: LiCoO_2) が挙げられる。このものは、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。

- しかしながら、遷移金属としてNiを含むリチウム遷移金属複合酸化物や遷移金属としてMnを含むリチウム遷移金属複合酸化物も正極活物質として検討されている。例えば、Co、Ni、及びMnの全ての遷移金属を含む材料も盛んに検討がなされている (例えば、特許2561556号公報及び特許3244314号公報並びにJournal of Power Sources 90 (2000) 176-181)。

- 25 また、上記のCo、Ni、及びMnを含むリチウム遷移金属複合酸化物の中で、NiとMnの組成比が等しい、式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}$

x) O_2 で表される材料が、充電状態（高い酸化状態）でも特異的に高い熱的安定性を示すことが報告されている（Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203 (2001)）。

また、Ni と Mn の組成比が実質的に等しい上記複合酸化物が、Li
5 CoO_2 と同等の 4 V 近傍の電圧を有し、かつ高い容量で優れた充放電効率を示すことが報告されている（特開 2002-42813 号公報）。従って、このような Co と Ni と Mn を含み、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物（例えば、式 $Li_a Mn_b Ni_b Co_{(1-2b)} O_2$ ($0 \leq a \leq 1.2$, $0 < b \leq 0.5$) を正極材料として用いた電池に
10 においては、充電時の高い熱的安定性から電池の信頼性が飛躍的に向上することが期待できる。

また、本発明は、後述するように、上記のリチウム遷移金属複合酸化物とコバルト酸リチウムの混合物を正極材料として用いるものであるが、このような混合物をコイン型セルの正極材料に用いることが開示され
15 ている（特開 2002-100357 号公報）。

本発明者らは、上記の Co と Ni と Mn を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池の特性を検討した。その結果、実際の車中での携帯電話などの使用条件として想定される 80℃ を超える高温下において充電状態で保存した場合、正極と電解液との
20 反応に起因すると考えられるガスの発生が生じ、携帯電話などに用いられる電池形態では、電池の膨れが発生することを見い出した。例えば、厚みの薄いアルミニウム合金缶やアルミニウムラミネートフィルムを外装体として用いた電池では、保存による電池の膨れが大きく、保存による電池容量の減少などの劣化が非常に大きいことがわかった。

25

発明の開示

本発明の目的は、上記のリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池において、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減し、これによる電池の膨れを抑制し、高温保存特性を向上させることができる非水電解質二次電池を提供することにある。

- 5 本発明は、内圧が上昇することにより変形する外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池において、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物に、コバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることを特徴としている。
- 10 本発明に従い、リチウム遷移金属複合酸化物に、コバルト酸リチウムを混合することにより、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減させることができる。従って、電池の膨れを抑制することができ、高温保存特性を向上させることができる。特開2002-100357号公報には、リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合
- 15 した混合物を正極材料として用いたリチウム二次電池が開示されているが、コバルト酸リチウムを混合することにより、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減できることについては何ら開示されていない。また、特開2002-100357号公報の実施例では、コインセルが作製されており、内圧が上昇することにより膨らむように変形する
- 20 外装体が用いられていない。

本発明において、内圧の上昇は、電池の保存時に発生するガスによって生じる。保存時に発生するガスは、後述する参考実験において示すように、リチウム遷移金属複合酸化物と電解液との反応によって生じるものと考えられる。

- 25 保存時において発生したガスは、正極及び負極が、矩形形状の電極面を有し、非水電解質二次電池が矩形形状を有する場合に、電極間に滞留

しやすい。

従って、本発明の他の局面に従う非水電解質二次電池は、矩形形状の電極面をそれぞれ有する正極及び負極が収納された矩形形状を有する非水電解質二次電池において、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物に、コバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることを特徴としている。

矩形形状の電極面を有する正極及び負極としては、セパレータを介して対向させた正極及び負極を巻き取り扁平状にしたものや、セパレータを介して対向させた正極及び負極を電極面が矩形形状となるように折り畳んだものが挙げられる。さらに、矩形形状の正極及び負極をセパレータを介して順次積層させたものが挙げられる。

本発明のさらに他の局面に従う非水電解質二次電池は、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用い、該リチウム遷移金属複合酸化物のみを正極材料として用いた場合に電池保存時に発生するガスによって膨張するように変形する外装体を用いた密閉型非水電解質二次電池であり、リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることを特徴としている。

本発明において、内圧が上昇することにより変形する外装体としては、その少なくとも一部が、厚み0.5mm以下のアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートフィルムから形成されているものが挙げられる。本発明におけるアルミニウムラミネートフィルムとは、アルミニウム箔の両面上にプラスチックフィルムをラミネートした積層フィルムであり、プラスチックフィルムとしては、一般に、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが用いられる。また、外装体の少なくとも一部が、厚み0

3 mm以下の鉄合金から形成されているものも含まれる。このような外装体においては、電池内圧が上昇すると、これらの材料から形成されている部分において膨らむように変形する。

本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、式 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (ここで、 a 、 x 、 y 及び z は、 $0 \leq a \leq 1$ 、 2 、 $x + y + z = 1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、及び $z \geq 0$ を満足する数である。) で表されるものであることが好ましい。また、ニッケル量とマンガン量は、実質的に等しいことがさらに好ましい。すなわち、上記式における x と y の値が実質的に等しいことがさらに好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物において、ニッケルは、容量は大きいが充電時の熱安定性が低いという性質を有しており、マンガンは、容量は小さいが充電時の熱安定性が高いという性質を有している。従って、このようなニッケルの性質とマンガンの性質を最も良好にバランスさせるため、ニッケル量とマンガン量が実質的に等しいことが好ましい。

なお、上記式における x 、 y 及び z のさらに好ましい範囲は、 $0.25 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.5$ 、及び $0 \leq z \leq 0.5$ である。

また、リチウム遷移金属複合酸化物とコバルト酸リチウムを混合させる際、より均一に混合しているほど、電池の膨れ及び保存劣化の抑制に効果が現れると考えられる。従って、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子径及びコバルト酸リチウムの粒子径は、それぞれ細かい方が望ましい。具体的には、コバルト酸リチウムの平均粒子径は $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、リチウム遷移金属複合酸化物の平均粒子径は $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これらの平均粒子径は、いずれもレーザー回折式粒度分布測定装置により測定することができる。

また、本発明においては、より均一に混合するため、結着剤を加えてスラリーまたは正極合剤とする前に、リチウム遷移金属複合酸化物とコ

バルト酸リチウムを予め混合しておくことが好ましい。

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物とコバルト酸リチウムの混合割合は、重量比（リチウム遷移金属複合酸化物：コバルト酸リチウム）で、4：6～9.5：0.5の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは5：5～8：2である。

本発明のさらに他の局面は、上記リチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池の充電状態での保存時におけるガスの発生を低減するための方法であり、リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合することを特徴としている。

- 10 リチウム遷移金属複合酸化物を正極材料とした場合において、充電状態での高温保存時に多量のガスが発生する機構について現時点では明らかではない。従って、コバルト酸リチウムを混合することによってガスの発生が低減できる理由についてもその詳細は明らかではない。しかしながら、混合されたコバルト酸リチウムが、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に接触することにより、その表面の触媒的な活性を低減させると推測される。また、混合したコバルト酸リチウムが、電解液の分解の際に発生するHFなどの中間体の生成を抑制または補足することなどが推測される。

- 20 本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物にフッ素を含有させることがさらに好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物にフッ素を含有させることにより、充電状態での高温保存時におけるガスの発生をさらに低減させることができる。従って、電池の膨れをさらに抑制することができ、高温保存特性をさらに向上させることができる。

- 25 リチウム遷移金属複合酸化物に含有されるフッ素の量は、100ppm以上20000ppm以下であることが好ましい。フッ素の含有量が少なすぎると、ガス発生を抑制する効果が十分に現れない場合がある。

一方、フッ素の含有量が多すぎると、正極の放電特性に悪影響を及ぼす可能性がある。

リチウム遷移金属複合酸化物にフッ素を含有させる方法は、特に限定されるものではないが、リチウム遷移金属複合酸化物を調製する際に、
5 原料中にフッ素化合物を添加する方法が挙げられる。このようなフッ素化合物としては、例えば、 LiF などが挙げられる。

リチウム遷移金属複合酸化物中に含有させたフッ素の量は、例えば、イオンメーターなどにより測定することができる。

リチウム遷移金属複合酸化物にフッ素を含有させることによりガスの
10 発生が低減できる理由についてその詳細は明らかではない。しかしながら、電池が充電されて正極活物質が酸化された際に、酸化状態が高くなった遷移金属元素（ Ni または Mn ）が活物質表面で触媒的に作用し、ガスが発生するものと推測され、このとき、正極活物質がフッ素を含むことにより、遷移金属元素の酸化状態が変化し、ガス発生が低減される
15 のものと推測される。

本発明における負極材料は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料であり、一般に非水電解質二次電池の負極材料として用いることができるものであれば、制限なく用いることができる。例えば、黒鉛材料、リチウム金属、リチウムと合金化し得る材料などを用いることができ
20 る。リチウムと合金化し得る材料としては、例えば、ケイ素、錫、ゲルマニウム、アルミニウムなどが挙げられる。

本発明の非水電解質二次電池に用いられる電解質としては、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に用いられる電解質を制限なく用いることができる。電解質の溶媒としては、特に限定されるものではない
25 が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカ

ーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。

- 5 また、電解質の溶質としては、特に限定されるものではないが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。
- 10

図面の簡単な説明

図1は、本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図である。

- 15 図2は、本発明に従う実施例1の電池を保存試験後に充電した際の負極（表面）の状態を示す図である。

図3は、本発明に従う実施例1の電池を保存試験後に充電した際の負極（裏面）の状態を示す図である。

- 20 図4は、比較例2の電池を保存試験後に充電した際の負極（表面）の状態を示す図である。

図5は、比較例2の電池を保存試験後に充電した際の負極（裏面）の状態を示す図である。

図6は、比較例2の電池の保存試験前の状態を示す図である。

図7は、比較例2の電池の保存試験後の状態を示す図である。

- 25 図8は、三電極式ピーカーセルを示す模式的断面図である。

図9は、比較例2の電池の保存試験前の正極のXRDパターンを示す

図である。

図 10 は、比較例 2 の電池の保存試験後の正極の XRD パターンを示す図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

< 実験 1 >

10 (実施例 1)

[$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の作製]

LiOH と、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物を、 Li と遷移金属全体とのモル比が 1 : 1 となるように石川式らいかい乳鉢で混合した後、空気雰囲気中にて 1000°C で 20 時間熱
15 処理した。熱処理後、粉碎し、平均粒子径が約 $5\ \mu\text{m}$ の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

[コバルト酸リチウム (LiCoO_2) の作製]

LiOH と、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ とを、 Li と Co のモル比が 1 : 1 となる
20 ように石川式らいかい乳鉢で混合した後、空気雰囲気中にて 1000°C で 20 時間熱処理した。熱処理後粉碎し、平均粒子径が約 $5\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 を得た。

[正極の作製]

上記のようにして得られた $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ と LiCoO_2 とを、重量比が 1 : 1 となるように石川式らいかい乳鉢にて
25 混合し、正極活物質を得た。この正極活物質と、導電剤としての炭素と

、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比（活物質：導電剤：結着剤）が 90 : 5 : 5 の比率となるように混合して、分散媒としての N-メチル-2-ピロリドンに添加した後混練し、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを、集電体としてのアルミニウム箔の上に塗布した後乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることにより正極を作製した。

〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、活物質：結着剤：増粘剤の重量比が 95 : 3 : 2 となるように加えた後、混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔の上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けて負極を作製した。

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを、体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル/リットルとなるように溶解して電解液を作製した。

〔電池の作製〕

上記の正極及び負極を、セパレータを介して対向するように重ね合わせた後、これを巻き取り扁平に押し付けて電極群とした。この電極群を、アルゴン雰囲気下のグローボックス中にて、厚み 0.11 mm のアルミニウムラミネートからなる外装体の袋内に挿入し、電解液を注入した後封入した。

図 1 は、作製したリチウム二次電池 A1 を示す平面図である。リチウム二次電池は、アルミニウムラミネート外装体 1 の周辺部をヒートシールすることによりシール部 2 を形成し封入されている。外装体 1 の上方

には、正極集電タブ 3 及び負極集電タブ 4 が取り出されている。電池規格サイズとしては、厚み 3.6 mm×幅 3.5 cm×長さ 6.2 cm とした。なお、作製した電池の初期の厚みは 3.74 mm であった。

(実施例 2)

- 5 実施例 1 の正極の作製において、 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ と LiCoO_2 とを、重量比が 7 : 3 となるように混合する以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池 A 2 を作製した。なお、作製した電池の初期の厚みは 3.68 mm であった。

(比較例 1)

- 10 正極活物質として、 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を用いず、 LiCoO_2 のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池 X 1 を作製した。作製した電池の初期の厚みは 3.67 mm であった。

(比較例 2)

- 15 正極活物質として、 LiCoO_2 を用いずに、 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池 X 2 を作製した。作製した電池の初期の厚みは 3.80 mm であった。

〔高温保存特性の評価〕

- 20 作製したリチウム二次電池 A 1、A 2、X 1 及び X 2 を、それぞれ室温にて 650 mA の定電流で、電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流値が 32 mA になるまで充電した後、650 mA の定電流で、電圧が 2.75 V に達するまで放電することにより、電池の保存前放電容量 (mAh) を測定した。
- 25 次に、室温にて、650 mA の定電流で、電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流値が 32 mA になるまで充電

した後、85℃の恒温槽内で3時間保存した。保存後の電池を室温で1時間冷却した後、電池の厚みを測定した。電池の初期の厚みと比較し、増加した厚み分(mm)と、増加割合(%)を求め、高温保存後の電池膨れとして評価した。表1に、各電池の保存後の電池膨れの評価結果を示す。電池膨れの()内の値は、電池膨れ率(=厚み増加分/初期の電池厚み×100)を示している。また予測値とは、リチウム遷移金属複合酸化物の含有量が0%である電池X1の電池膨れの実測値と、リチウム遷移金属複合酸化物の含有量が100%である電池X2の電池膨れの実測値から、電池A1及びA2についてリチウム遷移金属複合酸化物それぞれの含有量に基づいて電池膨れの値を予測した値である。

表 1

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の含有量 (重量%)	高温保存後の電池膨れ	
			実測値 (mm)	予測値 (mm)
比較例 1	X 1	0	0.18 (4.9%)	0.18 (4.9%)
実施例 1	A 1	50	0.85 (22.7%)	1.52 (40.6%)
実施例 2	A 2	70	1.69 (45.9%)	2.05 (55.7%)
比較例 2	X 2	100	2.85 (75.0%)	2.85 (75.0%)

表1に示す結果から明らかなように、リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合した実施例1及び2の電池A1及びA2においては、高温保存後の電池膨れの実測値が、予測値よりも低くなっている。すなわち、リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合することにより、高温保存後の電池膨れにおいて、その混合割合から予測される値よりも低い値となっており、高温保存後の電池の膨れが抑制されていることがわかる。

次に、保存後の各電池を、室温にて、650mAの定電流で、電圧が

2. 7.5 Vに達するまで放電することにより、残存容量 (mAh) を測定した。残存容量を、保存前の放電容量で割った値を残存率とした。

残存容量を測定した電池を、650 mAの定電流で、電圧が4.2 Vに達するまで充電し、さらに4.2 Vの定電圧で電流値が32 mAになるまで充電した後、650 mAの定電流で、電圧が2.75 Vに達するまで放電することにより、復帰容量を測定した。復帰容量を、保存前の放電容量で割った値を復帰率とした。

以上のようにして測定した各電池の保存前の放電容量、残存容量、残存率、復帰容量、及び復帰率を、表2に示す。

10

表 2

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の含有量 (重量%)	保存前 放電容量 (mAh)	残存容量 (mAh) (残存率)	復帰容量 (mAh) (復帰率)
比較例 1	X 1	0	652.2	602.0 (92.3%)	619.5 (95.0%)
実施例 1	A 1	50	660.6	609.1 (92.2%)	626.8 (94.9%)
実施例 2	A 2	70	690.2	579.8 (84.0%)	599.8 (86.9%)
比較例 2	X 2	100	673.0	483.8 (71.9%)	506.3 (75.2%)

表2から明らかなように、実施例1の電池A1においては、比較例1の電池X1と同程度の残存率及び復帰率を示している。このことから明らかなように、本発明に従いリチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合することにより、高温保存特性が向上することがわかる。

15

[保存試験後の負極の状態観察]

実施例1の電池A1及び比較例2の電池X2について、保存試験後の

負極の状態を観察した。具体的には、保存試験後に、650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、電池を解体し、負極を取り出して観察した。図2及び図3は、実施例1の負極を示しており、図2は表面を、図3は裏面を示している。図4及び図5は、比較例2の負極を示しており、図4は表面を、図5は裏面を示している。

図2～図5の比較から明らかなように、保存試験後に大きく膨れた比較例2の電池では、充電されて金色（図では白色）に変色している部分の中に、未反応の黒色部分が多数認められている。これは、保存時に発生したガスが気泡となって電極間に滞留し、気泡に接触している電極部分の反応が阻害されたため、未反応の黒色部分が形成されたと考えられる。

これに対し、本発明に従う実施例1の電池では、充電された負極には、未反応の部分が認められず、充電反応が均一に生じていることがわかる。

以上のことから、本発明に従いリチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合することにより、保存時におけるガスの発生を抑制することができ、充電反応を均一化することができ、高温保存後の電池特性の劣化を抑制できることがわかる。

図6は、保存試験前の比較例2の電池を示す写真であり、図7は保存試験後の比較例2の電池を示す写真である。図6と図7の比較から明らかなように、保存試験により電池の外装体に膨れが発生していることがわかる。

(実施例3)

上記実施例1で用いた $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ と、 LiCoO_2 とを、重量比が90:10となるように石川式らいかい乳鉢に

て混合し、正極活物質として用いたこと以外は、上記実施例 1 と同様に
してリチウム二次電池 A 3 を作製した。作製した電池の初期の厚みは 3
． 6 6 mm であった。

(実施例 4)

5 実施例 3 で用いた $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のうちの 7 0
重量%を、フッ素を 7 9 0 0 ppm 含む $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$
で置き換えたこと以外は、実施例 3 と同様にしてリチウム二次
電池 A 4 を作製した。作製した電池の初期の厚みは 3 ． 7 1 mm であっ
た。

10 なお、フッ素を含有したリチウム遷移金属複合酸化物は、以下のよう
にして作製した。

[フッ素を含有したリチウム遷移金属複合酸化物の作製]

LiOH と、 LiF と、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ で表さ
れる共沈水酸化物とを、 Li と遷移金属全体とのモル比が 1 : 1 となる
15 ように、かつ熱処理後のリチウム遷移金属複合酸化物中に含まれるフッ
素の量が約 8 0 0 0 ppm となるように、それらの配合割合を調整し、
石川式らいかい乳鉢で混合した後、空気雰囲気中にて 1 0 0 0 °C で 2 0
時間熱処理した。熱処理後、粉碎し、フッ素を含有した $\text{LiMn}_{0.33}$
 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得た
20 。得られたリチウム遷移金属複合酸化物の BET 比表面積は 0 ． 3 3 m²/g であった。

得られたリチウム遷移金属複合酸化物 1 0 mg を計り取り、これを 2
0 重量%の塩酸水溶液 1 0 0 ml と混合し、約 8 0 °C で 3 時間加熱する
ことにより、リチウム遷移金属複合酸化物を溶解させた。得られた溶液
25 中のフッ素 (F) の量をイオンメーターで測定した。その結果、リチウ
ム遷移金属複合酸化物中に含まれるフッ素の量は、7 9 0 0 ppm であ

った。

〔フッ素を含有したリチウム遷移金属複合酸化物のみを正極活物質として用いた電池の作製〕

- 上記のようにして作製したフッ素を含有したリチウム遷移金属複合酸化物のみを正極活物質として用い、それ以外は実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池 X 3 を作製した。作製した電池の初期厚みは 3. 6 9 mm であった。この電池について、上記と同様にして高温保存後の電池膨れを測定したところ、高温保存後の電池膨れは 0. 5 2 mm であった。

〔高温保存特性の評価〕

- 10 作製したリチウム二次電池 A 3 及び A 4 について、実施例 1 と同様にして高温保存特性を評価した。高温保存後の電池膨れの実測値及び予測値を表 3 に示す。電池 A 4 についての高温保存後の電池膨れの予測値は、電池 X 1、X 2 及び X 3 の高温保存後の電池膨れから算出したものである。また、保存前の放電容量、残存容量、残存率、復帰容量、及び復帰率を表 4 に示す。

表 3

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の含有量 (重量%)	高温保存後の電池膨れ	
			実測値 (mm)	予測値 (mm)
実施例 3	A 3	90	1. 92 (52. 5%)	2. 58 (70. 5%)
実施例 4	A 4	90	0. 92 (24. 8%)	1. 12 (30. 2%)

表 4

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の含有量 (重量%)	保存前	残存容量	復帰容量
			放電容量 (mAh)	(mAh) (残存率)	(mAh) (復帰率)
実施例 3	A 3	90	648. 6	531. 1 (81. 9%)	547. 6 (84. 4%)
実施例 4	A 4	90	657. 4	586. 8 (89. 3%)	603. 2 (91. 7%)

表 3 及び表 4 に示す結果から明らかなように、リチウム遷移金属複合酸化物中にフッ素を含有させることにより、電池の膨れをさらに抑制することができ、高温保存特性をさらに向上させることができる。

- 上記の実施例 4 においては、リチウム遷移金属複合酸化物とコバルト酸リチウムの重量比を 9 : 1 としているが、この重量比を 1 : 1 とすることによりさらにガス発生低減の効果を高めることができ、電池の膨れをさらに抑制し、高温保存特性をさらに向上させることができる。

- 本発明に従い、リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることにより、充電状態での高温保存時のガスの発生を低減することができ、電池の膨れを抑制し、高温保存による電池特性の劣化を低減することができる。

< 参考実験 1 >

- ここでは、厚みが 0.5 mm であるアルミニウム合金板 (Al-Mn-Mg 合金、JIS A3005、耐力 14.8 kgf/mm²) を用いて作製されたアルミニウム合金缶を外装体として用いてリチウム二次電池を作製し、このような外装体を用い、リチウム遷移金属複合酸化物のみを正極活物質とした場合には、保存試験後に電池の膨れが発生することを確認した。

(参考電池 1 の作製)

- 上記のアルミニウム合金缶からなる外装体を用い、かつ正極活物質として LiCoO₂ のみを用い、電池規格サイズを厚み 6.5 mm × 幅 3.4 cm × 長さ 5.0 cm とする以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池 Y1 を作製した。作製した電池の初期の厚みは 6.01 mm であった。

- 25 (参考電池 2 の作製)

上記のアルミニウム合金缶からなる外装体を用い、かつ正極活物質と

して $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを用い、電池規格サイズを厚み 6.5 mm × 幅 3.4 cm × 長さ 5.0 cm とする以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池 Y2 を作製した。作製した電池の初期の厚みは 6.04 mm であった。

5 (高温保存後の電池膨れの評価)

作製した上記の各電池を、室温にて、950 mA の定電流で、電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流値が 20 mA になるまで充電した後、85℃の恒温槽内で3時間保存した。保存後の電池を室温で1時間冷却した後、電池の厚みを測定した。実験 1 と

10 同様にして高温保存後の電池膨れを評価し、評価結果を表 5 に示した。

表 5

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の含有量 (重量%)	高温保存後の電池膨れ (mm)
参考電池 1	Y1	0	0.25(4.2%)
参考電池 2	Y2	100	1.42(23.5%)

表 5 から明らかなように、リチウム遷移金属複合酸化物のみを用いた電池 Y2 においては、高温保存後の電池膨れが 1.42 mm であり非常に大きくなっている。このことから、厚み 0.5 mm のアルミニウム合金缶を外装体に用いた場合にも、内圧の上昇により変形することがわかる。従って、このような外装体を用いた場合において、本発明を適用し、リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合することにより、高温保存時のガス発生を低減し、電池膨れを大幅に低減できるものと予想される。

< 参考実験 2 >

比較例 2 の電池における保存劣化の要因を調査するため、保存試験後

の電池を解体して正極を回収し、以下の実験を行った。

(電極特性試験)

上記のようにして回収した正極を作用極とし、対極及び参照極にリチウム金属を用い、電解液として1モル/リットルの LiPF_6 を溶解したエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒 (EC/EMC = 3/7 (体積比)) を用いて、図8に示すような三電極式ビーカーセルを作製した。図8に示すように、作用極11、対極12及び参照極13は、電解液14中に浸漬されている。

作製したセルを 0.75 mA/cm^2 の電流密度で $4.3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ まで充電した後、 0.75 mA/cm^2 の電流密度で $2.75 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ まで放電し、正極活物質の 1 g あたりの容量 (mAh/g) を求めた。次に、作製したセルを 0.75 mA/cm^2 の電流密度で、 $4.3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ まで充電した後、 3.0 mA/cm^2 の電流密度で $2.75 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ まで放電し、正極活物質の 1 g あたりの容量 (mAh/g) を求めた。また、 0.75 mA/cm^2 の電流密度で放電した際の、平均電極電位を以下の式により求めた。なお、保存試験を行う前の正極についても同様の試験を行い、保存前後で比較した。

$$[\text{平均電極電位 (V vs. Li/Li}^+)] = [\text{放電時の重量エネルギー密度 (mWh/g)}] \div [\text{重量あたりの容量 (mAh/g)}]$$

放電電流密度 0.75 mA/cm^2 の時の充放電試験結果を表6に、放電電流密度 3.0 mA/cm^2 の時の充放電試験結果を表7に示す。

表 6

比較例2の正極	放電容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (mWh/g)	平均電極電位 (V vs. Li/Li ⁺)
保存試験前	158.3	602.8	3.807
保存試験後	155.6	589.3	3.787

表 7

比較例 2 の正極	放電容量 (mAh/g)	3.0mA/cm ² 時放電容量と 0.75mA/cm ² 時放電容量の比 (%)
保存試験前	145.8	92.1
保存試験後	143.5	92.2

表 6 及び表 7 から明らかなように、保存前後での正極の電極特性はほとんど違いが認められない。このことから、高温保存によって正極活物質または正極には劣化が生じていないものと考えられる。

(保存前後の X R D パターンの測定)

上記の保存後に回収した正極（放電状態）及び保存試験前の正極について、Cu-K α 線を線源として、X線回折測定を行った。測定結果を図 9 及び図 10 に示す。図 9 は、保存試験前の X R D パターンであり、図 10 は保存試験後の X R D パターンである。図 9 及び図 10 の比較から明らかなように、保存試験前後において、X R D パターンに大きな変化は認められない。従って、保存試験前後において、正極活物質の構造的な変化はないものと考えられる。

以上のことから、電池の保存時の劣化は、正極活物質の構造的な変化や電極の劣化ではなく、保存時に発生したガスが電極間に溜まることにより、充放電反応が不均一になることによるものと思われる。従って、本発明に従えば、保存時におけるガスの発生を低減することができるので、保存時の電池特性の劣化も抑制することができる。

請 求 の 範 囲

1. 内圧が上昇することにより変形する外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池において、
- 5 リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物に、コバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。
2. 前記内圧の上昇が、電池の保存時に発生するガスによって生じ
- 10 ることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
3. 前記外装体の少なくとも一部が、厚み0.5mm以下のアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートフィルムから形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
4. 矩形形状の電極面をそれぞれ有する正極及び負極が収納された
- 15 矩形形状を有する非水電解質二次電池において、
リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物に、コバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。
- 20 5. Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用い、該リチウム遷移金属複合酸化物のみを正極材料として用いた場合に電池保存時に発生するガスによって膨らむように変形する外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池であって、
- 25 前記リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合した混合物を正極材料として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

6. 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、式 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (ここで、 a 、 x 、 y 及び z は、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、及び $z \geq 0$ を満足する数である。) で表されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。
7. 前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるニッケル量とマンガン量が、実質的に等しいことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。
8. 前記リチウム遷移金属複合酸化物の平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。
9. 前記コバルト酸リチウムの平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。
10. 10. 正極を作製する際、結着剤を混合する前に前記リチウム遷移金属複合酸化物とコバルト酸リチウムとを混合することを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。
11. 前記リチウム遷移金属複合酸化物にフッ素が含有されていることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。
20. 12. Ni 及び Mn を遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池の充電状態での保存時におけるガスの発生を低減するための方法であって、
25. 前記リチウム遷移金属複合酸化物にコバルト酸リチウムを混合することを特徴とする非水電解質二次電池の保存時におけるガス発生低減方法。

13. 前記リチウム遷移金属複合酸化物にフッ素が含有されていることを特徴とする請求項12に記載のガス発生低減方法。

図 1

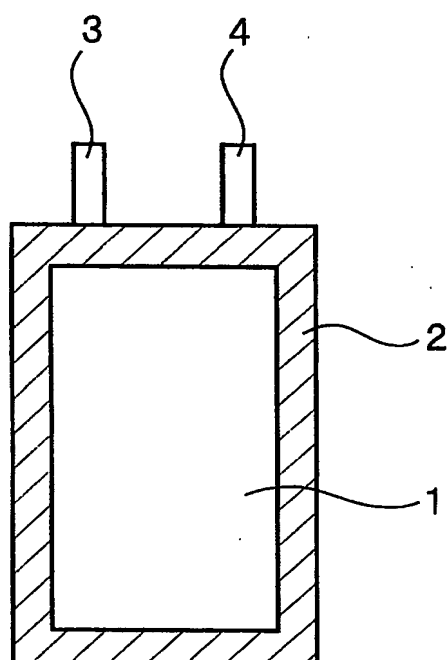


図 2

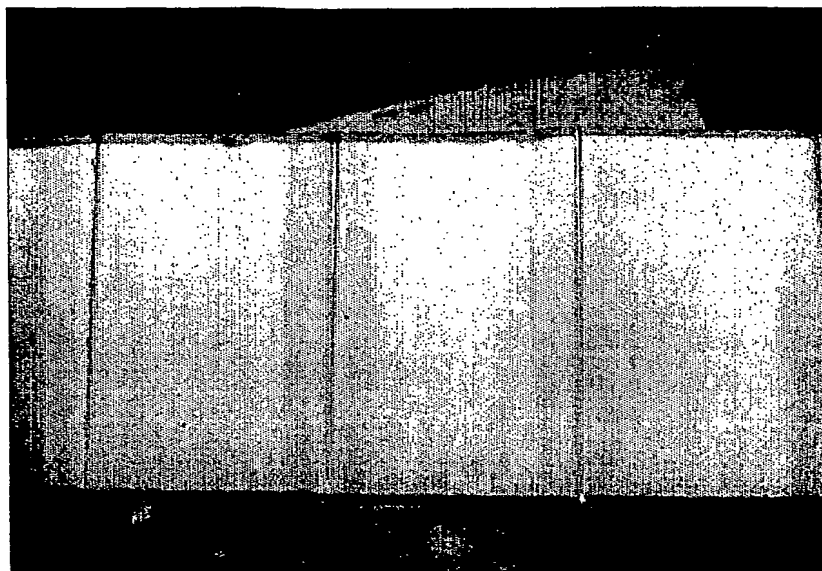


図 3

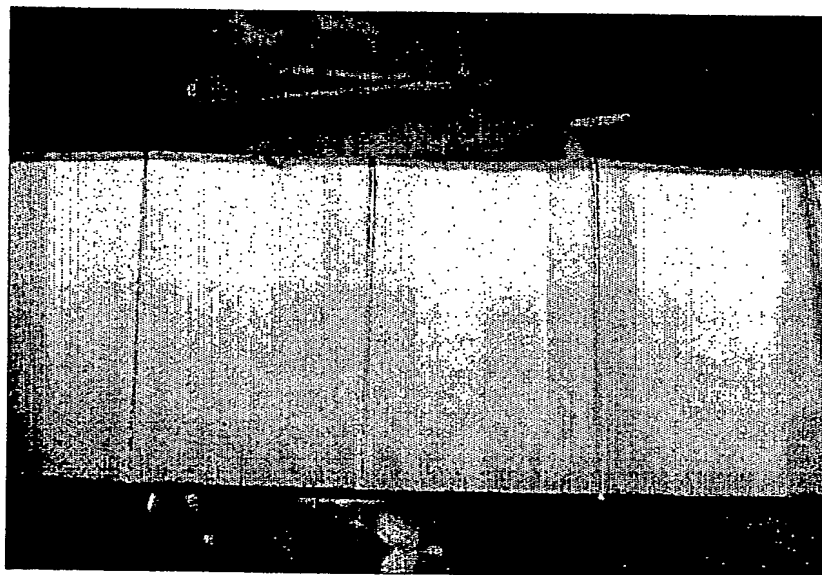


図 4



図 5

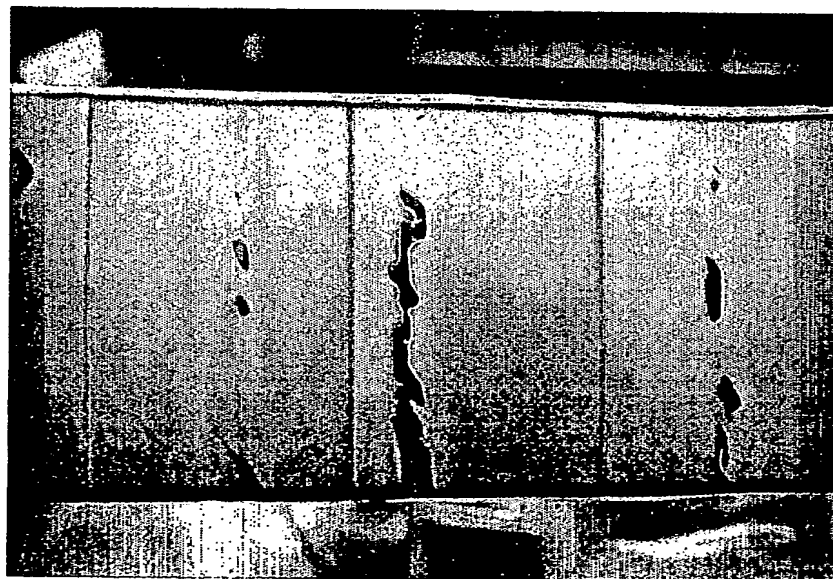


図 6

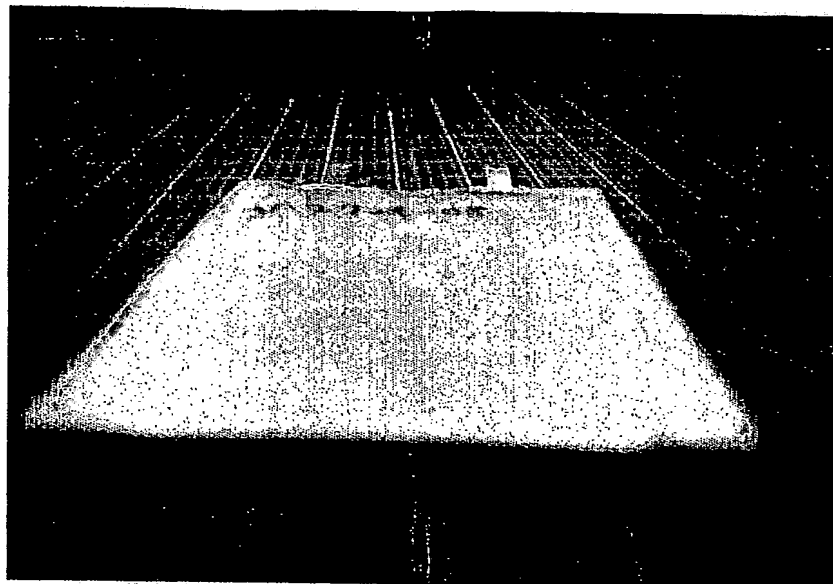


図 7

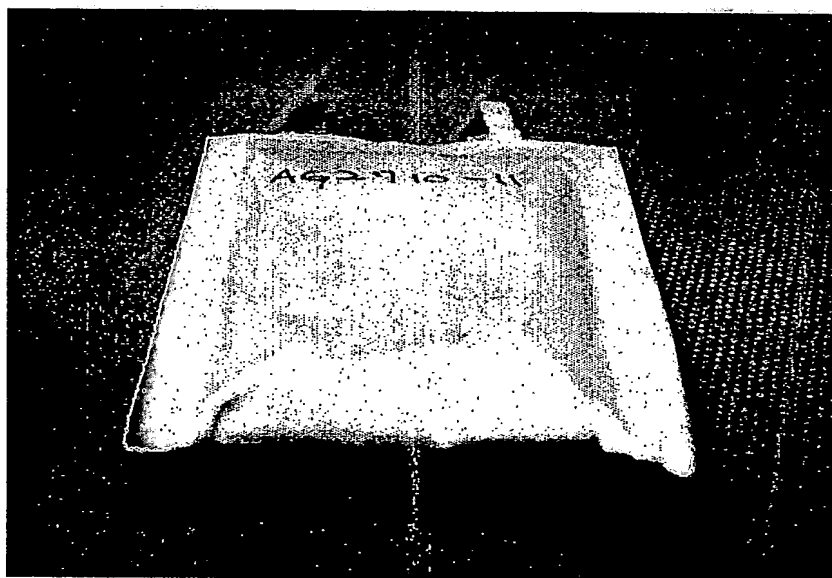


図 8

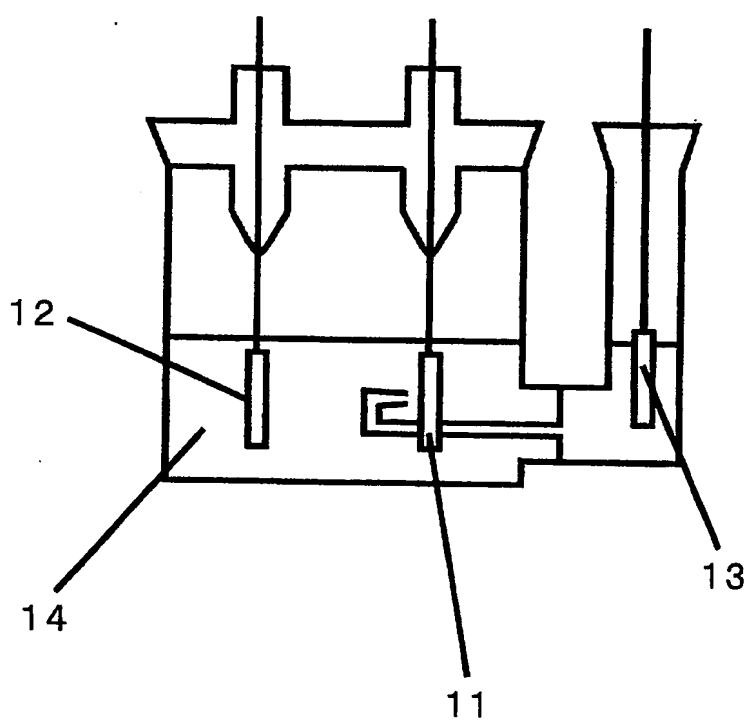


図 9

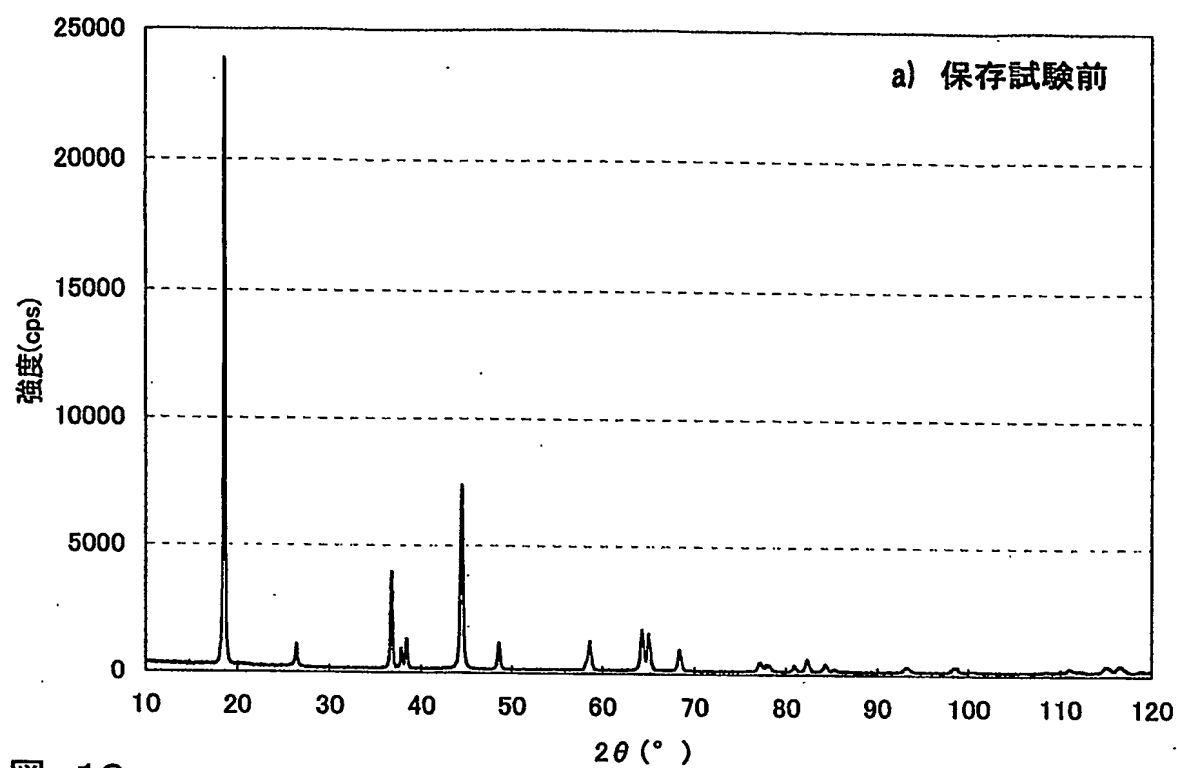


図 10

